

Japan Patent Office

Kokai Patent Publication Hei 8 (1996)- 92043, April 9, 1996

Patent Application No. Hei 6 (1994) - 235037

Date of Application : September 29, 1994

Applicant: 000000918

Kao K. K.

14-10 Kayabo Cho, Nihonbashi, Chuo Ku, Tokyo

Inventor: Y. Miyauchi

Kao Shiromi Ryo D301, Oaza Shi, Kai Cho, Hoga Gun, Tochigi Ken

Inventor: Y. Naidoh

1463-1 Hanamuro, Tsukuba Shi, Ibaragi Ken

Attorney: M. Ariga, Patent Counsel (and 3 others)

[Title of Invention] Hair modifying agent composition

[Abstract]

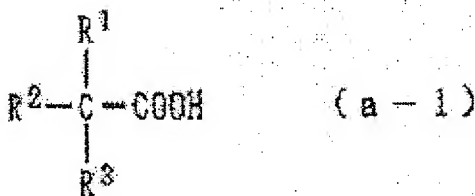
[Constitution] Hair modifying agent composition which contains one or more types of organic acid selected from caproic acid, hexanoic acid, pyrrolidone carboxylic acid, benzoic acid, one or more types of sulfonic acid selected from among 1- pentane sulfonic acid, 1- hexane sulfonic acid, benzene sulfonic acid, o- toluene sulfonic acid, 1 or 2- naphthalene sulfonic acid, 2, 7- naphthalene di sulfonic acid, and organic solvent and exhibits acidity.

[Effectiveness] Naturally curly hair can be modified without damaging and its effect of maintaining is excellent.

[Claims of the Patent]

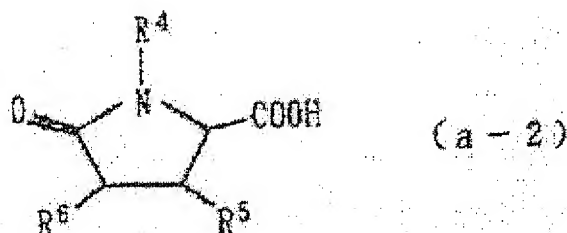
[Claim 1] Hair modifying agent composition which is characterized by containing one or more selected from the organic acid expressed by the following general formulas (a-1) ~ (a- 4) and their salts, one or more selected from the sulfonic acid expressed by the following general formulas (b-1) ~ (b-3) and their salts and (c) organic solvent, and exhibits acidity.

[Chemical formula 1]



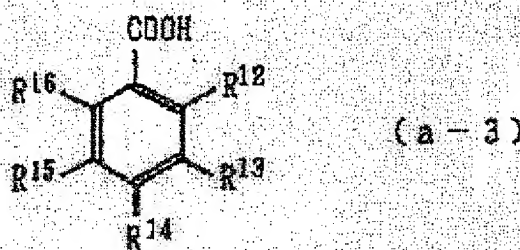
[in the formula, R^1 , R^2 and R^3 indicate, independently and respectively, the alkyl radical or aryl radical of carbon number of 4 ~ 10 of straight chain or branched chain which may be substituted by the hydroxyl radical, alkoxyl radical, acyl oxy radical, carboxyl radical, or amino radical].

[Chemical formula 2]



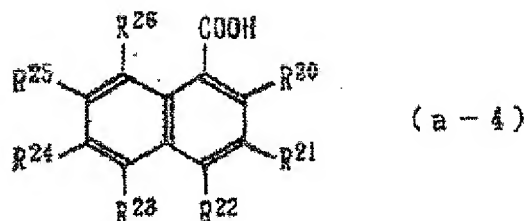
[in the formula, R^4 is (1) hydrogen atom, (2) carboxyl radical, (3) $-CONR^7R^8$ (here, R^7 and R^8 are, independently and respectively, the alkyl radicals of straight chain or branched chain of carbon number 1 ~ 6 which may be substituted by hydrogen atom or hydroxyl radical) or (4) alkyl radicals of straight chain or branched chain of carbon number 1 ~ 6 at any position in the chain which may be substituted by hydroxyl radical, carbonyl radical, amino radical or alkoxyl radical; R^5 and R^6 are, independently and respectively, (1) hydrogen atom, (2) carboxyl radical, (3) $-CONR^9R^{10}$ (here, R^9 and R^{10} are, independently and respectively, the alkyl radicals of straight chain or branched chain of carbon number 1 ~ 6 which may be substituted by hydrogen atom or hydroxyl radical), (4) alkyl radical of straight chain or branched chain of carbon number 1 ~ 6 at any position in the chain which may be substituted by hydroxyl radical, carbonyl radical, amino radical or alkoxyl radical or (5) $-OR^{11}$ (here R^{11} is hydrogen atom or an alkyl radical of straight chain or branched chain of carbon number 1 ~ 6 which may be substituted by hydroxyl radical)].

[Chemical formula 3]



[in the formula, $R^{12} \sim R^{16}$ are, independently and respectively, (1) hydrogen atom, (2) $-CONR^{17}R^{18}$ (here, R^{17} and R^{18} are, independently and respectively, hydrogen atom or an alkyl radical of straight chain or branched chain of carbon number 1 ~ 6 which may be substituted by hydroxyl radical), (3) an alkyl radical of straight chain or branched chain of carbon number 1 ~ 6 at any position in the chain which may be substituted by hydroxyl radical, carbonyl radical, amino radical or alkoxyl radical, or (4) $-OR^{19}$ (here R^{19} is an alkyl radical of straight chain or branched chain of carbon number 1 ~ 6 which may be substituted by hydroxyl radical)].

[Chemical formula 4]



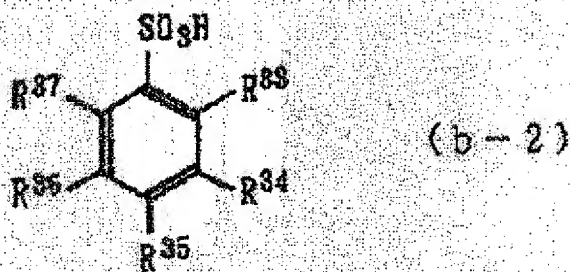
[in the formula, $R^{25} \sim R^{26}$ are, independently and respectively, (1) hydrogen atom, (2) carboxyl radical, (3) $-\text{CONR}^{27}\text{R}^{28}$ (here, R^{27} and R^{28} are independently and respectively, hydrogen atom or an alkyl radical of straight chain or branched chain of carbon number 1 ~ 6 which may be substituted by hydroxyl radical), (4) an alkyl radical of straight chain or branched chain of carbon number 1 ~ 6 at any position in the chain which may be substituted by hydroxyl radical, carbonyl radical, amino radical or alkoxy radical, or (5) $-\text{OR}^{29}$ (here, R^{29} is an alkyl radical of straight chain or branched chain of carbon number 1 ~ 6 which may be substituted by hydroxyl radical)].

[Chemical formula 5]



[in the formula, R^{30} , R^{31} , and R^{32} are, independently and respectively, alkyl radical or aryl radical of straight chain or branched chain of carbon number 1 ~ 10 which may be substituted by hydroxyl radical, alkoxy radical, acyl oxy radical, carboxyl radical or amino radical].

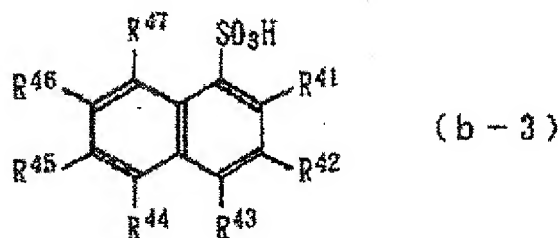
[Chemical formula 6]



[in the formula, $R^{33} \sim R^{37}$ are, independently and respectively, (1) hydrogen atom, (2) $-\text{SO}_3\text{H}$, (3) $-\text{CONR}^{38}\text{R}^{39}$ (here R^{38} and R^{39} are, independently and respectively, hydrogen atom or an alkyl radical of straight chain or branched chain of carbon number 1 ~ 6 which may be substituted by hydroxyl radical), (4) an alkyl radical of straight chain or branched chain of carbon number 1 ~ 6 at any position in the chain which may be substituted by hydroxyl radical, amino radical or alkoxy radical, or (5) $-\text{OR}^{40}$ (here R^{40} is

hydrogen or an alkyl radical of straight chain or branched chain of carbon number 1 ~ 6 which may be substituted by hydroxyl radical)].

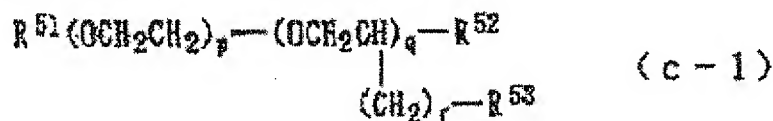
[Chemical formula 7]



[in the formula, $R^{41} \sim R^{47}$ are, independently and respectively, (1) hydrogen atom, (2) -SO₃H, (3) carboxyl radical, (4) -CONR⁴⁸R⁴⁹ (here, R⁴⁸ and R⁴⁹ are, independently and respectively, hydrogen atom or alkyl radical of straight chain or branched chain of carbon number 1 ~ 6 which may substituted with hydroxyl radical), (5) an alkyl radical of straight chain or branched chain of carbon number 1 ~ 6 at any position in the chain which may be substituted with hydroxyl radical, carbonyl radical, amino radical or alkoxy radical, or (6) -OR⁵⁰ (here, R⁵⁰ is hydrogen atom or an alkyl radical of straight chain or branched chain of carbon number 1 ~ 6 which may be substituted with hydroxyl radical.

[Claim 2] Hair modifying agent composition described in Claim 1 in which the organic solvent (c) is one that can be expressed by the following general formula (c-1)

[Chemical formula 8]



(in the formula, R⁵¹ is hydrogen atom, methyl radical or methoxy radical and R⁵² and R⁵³ are hydrogen atom or hydroxyl radical, p, q and r indicate the integer of 0 ~ 5. However, the case where p = q = r = 0 and also R⁵² = R⁵³ and the case where p = q = r = 0 and R⁵¹ is hydrogen atom and R⁵² is hydroxyl radical are excluded), and its content is 5 ~ 50 wt % in the hair modifying agent composition.

[Claim 3] The hair modifying agent composition described in Claim 1 or 2 in which pH is less than 2 ~ 7.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of Application in Industry] This invention is related to the hair modifying agent composition which has excellent resistance to high temperature, can make correct the naturally curly hair without damaging it, has excellent effect of maintaining the result and is useful as shampoo and in hair treatment, etc.

[0002]

[Existing Technology] As a method of correcting the naturally curly hair to straighten it, permanent wave (hereinafter, this is called [perma] is used widely. In the perma, a composition containing the reducing agent such as thio glycolic acid or cysteine is applied to the hair and, by this, under the alkaline condition, the S-S bond of hair's keratin protein is broken and, next, by applying the oxidizing agent such as sodium bromate for the recombination (re-bonding), a semi- permanent deformation is applied to the hair.

[0003] On the other hand, as a method of straightening the naturally curly hair temporarily, there are the method of using the commercially sold hair care agent for the naturally curly hair and the method of blowing by the hair dresser. The hair care agent for use on the naturally curly hair is the method of utilizing the reducing agent, oxidizing agent, etc of light strength and the blowing method is a method in which the hydrogen atom bonding in the hair is temporarily cut and, by blowing, other hydrogen atom bonding is formed forcibly.

[0004]

[The Problem That the Invention Intends to Solve] However, the hair- setting mechanism in the perma involves the breaking – recombination of the S-S bond of keratin protein in hair and, consequently, by this treatment, the keratin protein of hair is embrittled. The hair which is embrittled in this way is damaged easily by an external physical force such as brushing. On the other hand, the hair care agent for use on the naturally curly hair uses the reducing agent, oxidizing agent of light strength and, consequently, sufficient effect of correction can not be obtained. Also, the blowing method can not be used easily at home and, furthermore, under a high temperature, the setting crumbles easily.

[0005] Thereupon, the objective of this invention is to solve the said problems and provide a hair modifying agent composition which has excellent resistance to high temperature, can modify without damaging the naturally curly hair, and, furthermore, can maintain the modification over a long period.

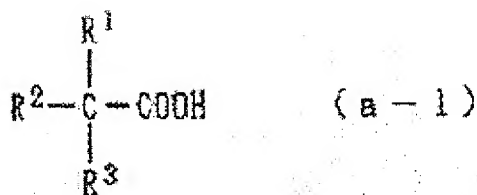
[0006]

[The Means of Solving the Problem] As the result of extensive studies, the present inventors combined the organic acid of specific structure and sulfonic acid and infiltrated the two components to the hair by an organic solvent that is used together and found out that, as the result, the modifying activity on the naturally curly hair (setting force) is excellent and there is no damage to the hair in this case. Further, it was found that, even by the repeated washing and under the humidity, the effect of modification is not lost. Thus, this invention was accomplished.

[0007] Thus, this invention provides hair modifying agent composition which is characterized by containing one or more selected from the organic acid expressed by the following general formulas (a-1) ~ (a- 4) and their salts, one or more selected from the sulfonic acid expressed by the following general formulas (b-1) ~ (b-3) and their salts and (c) organic solvent, and exhibits acidity.

[0008]

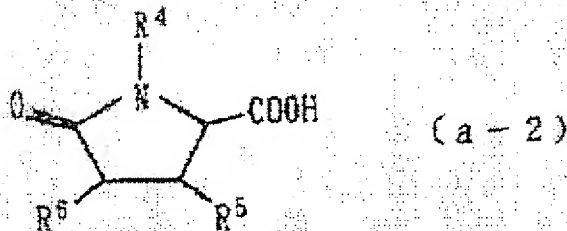
[Chemical formula 9]



[in the formula, R^1 , R^2 and R^3 indicate, independently and respectively, the alkyl radical or aryl radical of carbon number of 4 ~ 10 of straight chain or branched chain which may be substituted by the hydroxyl radical, alkoxyl radical, acyl oxy radical, carboxyl radical, or amino radical].

[0010]

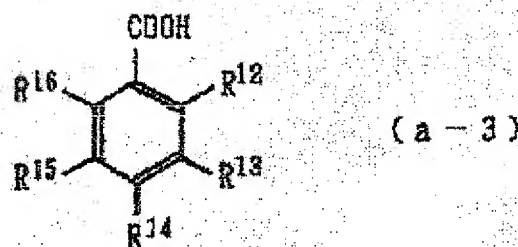
[Chemical formula 10]



[0011] [in the formula, R^4 is (1) hydrogen atom, (2) carboxyl radical, (3) $-\text{CONR}^7\text{R}^8$ (here, R^7 and R^8 are, independently and respectively, the alkyl radicals of straight chain or branched chain of carbon number 1 ~ 6 which may be substituted by hydrogen atom or hydroxyl radical) or (4) alkyl radicals of straight chain or branched chain of carbon number 1 ~ 6 at any position in the chain which may be substituted by hydroxyl radical, carbonyl radical, amino radical or alkoxyl radical; R^5 and R^6 are, independently and respectively, (1) hydrogen atom, (2) carboxyl radical, (3) $-\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ (here, R^9 and R^{10} are, independently and respectively, the alkyl radicals of straight chain or branched chain of carbon number 1 ~ 6 which may be substituted by hydrogen atom or hydroxyl radical), (4) alkyl radical of straight chain or branched chain of carbon number 1 ~ 6 at any position in the chain which may be substituted by hydroxyl radical, carbonyl radical, amino radical or alkoxyl radical or (5) $-\text{OR}^{11}$ (here R^{11} is hydrogen atom or an alkyl radical of straight chain or branched chain of carbon number 1 ~ 6 which may be substituted by hydroxyl radical)].

[0012]

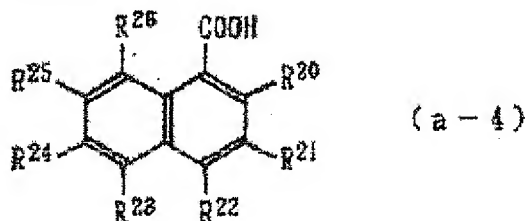
[Chemical formula 11]



[0013] [in the formula, $R^{12} \sim R^{16}$ are, independently and respectively, (1) hydrogen atom, (2) $-\text{CONR}^{17}R^{18}$ (here, R^{17} and R^{18} are, independently and respectively, hydrogen atom or an alkyl radical of straight chain or branched chain of carbon number 1 ~ 6 which may be substituted by hydroxyl radical), (3) an alkyl radical of straight chain or branched chain of carbon number 1 ~ 6 at any position in the chain which may be substituted by hydroxyl radical, carbonyl radical, amino radical or alkoxy radical, or (4) $-\text{OR}^{19}$ (here R^{19} is an alkyl radical of straight chain or branched chain of carbon number 1 ~ 6 which may be substituted by hydroxyl radical)].

[0014]

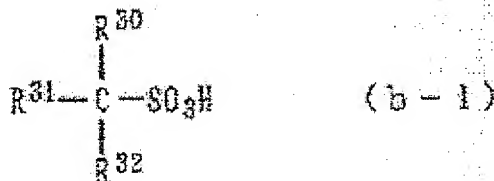
[Chemical formula 12]



[0015] [in the formula, $R^{25} \sim R^{26}$ are, independently and respectively, (1) hydrogen atom, (2) carboxyl radical, (3) $-\text{CONR}^{27}R^{28}$ (here, R^{27} and R^{28} are independently and respectively, hydrogen atom or an alkyl radical of straight chain or branched chain of carbon number 1 ~ 6 which may be substituted by hydroxyl radical), (4) an alkyl radical of straight chain or branched chain of carbon number 1 ~ 6 at any position in the chain which may substituted by hydroxyl radical, carbonyl radical, amino radical or alkoxy radical, or (5) $-\text{OR}^{29}$ (here, R^{29} is an alkyl radical of straight chain or branched chain of carbon number 1 ~ 6 which may be substituted by hydroxyl radical)].

[0016]

[Chemical formula 13]

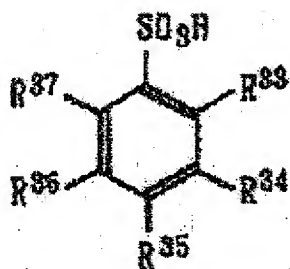


[0017] [in the formula, R^{30} , R^{31} , and R^{32} are, independently and respectively, alkyl radical or aryl radical of straight chain or branched chain of carbon number 1 ~ 10 which

may be substituted by hydroxyl radical, alkoxyl radical, acyl oxy radical, carboxyl radical or amino radical].

[0018]

[Chemical formula 14]

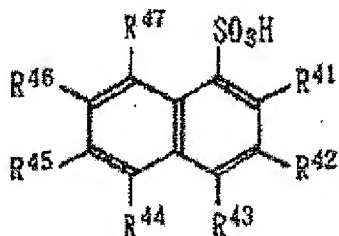


(b - 2)

[0019] [in the formula, $R^{33} \sim R^{37}$ are, independently and respectively, (1) hydrogen atom, (2) $-\text{SO}_3\text{H}$, (3) $-\text{CONR}^{38}\text{R}^{39}$ (here R^{38} and R^{39} are, independently and respectively, hydrogen atom or an alkyl radical of straight chain or branched chain of carbon number 1 ~ 6 which may be substituted by hydroxyl radical), (4) an alkyl radical of straight chain or branched chain of carbon number 1 ~ 6 at any position in the chain which may be substituted by hydroxyl radical, amino radical or alkoxyl radical, or (5) $-\text{OR}^{40}$ (here R^{40} is hydrogen or an alkyl radical of straight chain or branched chain of carbon number 1 ~ 6 which may be substituted by hydroxyl radical)].

[0020]

[Chemical formula 15]



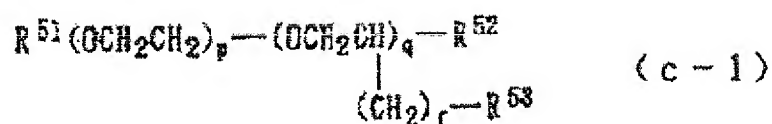
(b - 3)

[0021] [in the formula, $R^{41} \sim R^{47}$ are, independently and respectively, (1) hydrogen atom, (2) $-\text{SO}_3\text{H}$, (3) carboxyl radical, (4) $-\text{CONR}^{48}\text{R}^{49}$ (here, R^{48} and R^{49} are, independently and respectively, hydrogen atom or alkyl radical of straight chain or branched chain of carbon number 1 ~ 6 which may substituted with hydroxyl radical), (5) an alkyl radical of straight chain or branched chain of carbon number 1 ~ 6 at any position in the chain which may be substituted with hydroxyl radical, carbonyl radical, amino radical or alkoxyl radical, or (6) $-\text{OR}^{50}$ (here, R^{50} is hydrogen atom or an alkyl radical of straight chain or branched chain of carbon number 1 ~ 6 which may be substituted with hydroxyl radical).

[0022] Also this invention provides hair modifying agent composition in which the organic solvent (c) is one that can be expressed by the following general formula (c-1)

[0023]

[Chemical formula 16]



[0024] (in the formula, R^{51} is hydrogen atom, methyl radical or methoxy radical and R^{52} and R^{53} are hydrogen atom or hydroxyl radical, p, q and r indicate the integer of 0 ~ 5. However, the case where p = q = r = 0 and also $R^{52} = R^{53}$ and the case where p = q = r = 0 and R^{51} is hydrogen atom and R^{52} is hydroxyl radical are excluded), and its content is 5 ~ 50 wt % in the hair modifying agent composition.

[0025] The organic acid (a) which is used in this invention is that which is expressed by the general formulas (a-1) ~ (a-4). Among these organic acids, as for that which is expressed by the general formula (a-1), the examples are caproic acid, hexanoic acid, caprylic acid, heptanoic acid, 2-hydroxyl hexanoic acid, 2-hydroxy octanoic acid, 11-hydroxy undecanoic acid, hydroxy pivalic acid, gluconic acid, pantothenic acid, malic acid, tartaric acid, etc. As for that which can be expressed by the general formula (a-2), the example is pyrrolidone carboxylic acid. As for that which can be expressed by the general formula (a-3), the examples are benzoic acid, o-phthalic acid, m-phthalic acid, p-phthalic acid. As for that which can be expressed by the general formula, the examples are 1-naphthalene carboxylic acid, 2-naphthalene carboxylic acid, naphthalene di carboxylic acid, naphthalene acetic acid. As for the salt of these organic acid, the examples are alkali metal salt, alkali earth metal salt, ammonium salt, mono- di- or tri- C1 ~ C6 alkyl ammonium salt, mono-, di-, or tri C1 ~ C6 alkanol ammonium salt. As for more preferable salt, the examples are mono or di sodium salt, mono or di potassium salt, mono or di ammonium salt. These organic acids and their salts can be used in single or in combination of 2 or more. In the case of using in combination of 2 or more, it is preferred to combine 2 or more of those selected from hexanoic acid, caprylic acid, heptanoic acid, hydroxy pivalic acid, gluconic acid, pantothenic acid, malic acid, tartaric acid, pyrrolidone carboxylic acid, 1-naphthalene carboxylic acid and 2-naphthalene carboxylic acid.

[0026] The sulfonic acid (b) which is used in this invention is that which can be expressed by the general formulas (b-1) ~ (b-3). Among such sulfonic acids, as for that which can be expressed by the general formula (b-1), the examples are 1-pentane sulfonic acid, 1-hexane sulfonic acid, 1-heptane sulfonic acid, 1-octane sulfonic acid, isethionic (phonetic translation) acid, 3-hydroxyl propane sulfonic acid, 4-hydroxyl butane sulfonic acid, 5-hydroxyl pentane sulfonic acid, 6-hydroxyl hexane sulfonic acid, 7-hydroxyl heptane sulfonic acid, etc. As for that which can be expressed by the general formula (b-2), the examples are benzene sulfonic acid, o-toluene sulfonic acid, m-toluene sulfonic acid, p-toluene sulfonic acid. As for that which can be expressed by the general formula (b-3), the examples are 1- or 2-naphthalene sulfonic acid, 2, 7-naphthalene di sulfonic acid, 1, 5-naphthalene di sulfonic acid, 2, 6-naphthalene di sulfonic acid, 1, 3, 5-naphthalene tri sulfonic acid, 1-naphthol -2- sulfonic acid, 1-naphthol -4- sulfonic acid, 2-naphthol -6 sulfonic acid, 2-naphthol -7- sulfonic acid, 1-naphthol -3, 6-di sulfonic acid, 2-naphthol -6, 8-di sulfonic acid, 2, 3-di hydroxyl naphthalene -6- sulfonic acid, 1, 6-

dihydroxy naphthalene -3- sulfonic acid, 4, 5 - di hydroxyl naphthol 2, 7- di sulfonic acid, etc. As for the salts of these organic acid, the examples are alkali metal salt, alkali earth metal salt, ammonium salt, mono-, di-, or tri C1 ~ C6 alkyl ammonium salt, mono-, di-, or tri C1 ~ C6 alkanol ammonium salt, etc. and, as for the more preferable salt, the examples are mono or di sodium salt, mono or di potassium salt, mono or di ammonium salt. These organic acids and their salts can be used in single or in combination of 2 or more. In the case of using 2 or more in combination, the combination of two or more selected from the following is preferred: 1- hexane sulfonic acid, 1- heptane sulfonic acid, isethionic acid, 3- hydroxyl propane sulfonic acid, 4- hydroxyl butane sulfonic acid, 5- hydroxyl pentane sulfonic acid, 6- hydroxy hexane sulfonic acid, benzene sulfonic acid, p-toluene sulfonic acid, 1, 5- naphthalene di sulfonic acid, 2, 6- naphthalene di sulfonic acid, 1, 3, 6- naphthalene tri sulfonic acid, 1- naphthol -2- sulfonic acid, 1- naphthol -4- sulfonic acid, 2- naphthol -6- sulfonic acid and 2- naphthol -7- sulfonic acid.

[0027] In the said organic acid and sulfonic acid, due to the presence of asymmetric carbon atoms, there are the optical isomers but, in this invention, both of the optically active substance and racemic compound can be used.

[0028] As to the amount of blending of the organic acid or its salt (a) and sulfonic acid or its salt (b), more than 0.1 wt % in the hair modifying agent composition is preferred for both of them. In particular, if more than 1 wt %, and, further, 1.0 ~ 2.0 wt % is blended, the resistance to high temperature is improved and the hair modification having high maintenance effect can be obtained without damaging the naturally curly hair and so this is preferable. Also, with the organic acid or its salt (a) and the sulfonic acid or its salt (b), there is no particular restriction on the blending ratio but 0:1 ~ 1:10 in weight ratio is preferred.

[0029] As to the organic solvent (c) which is used in this invention, there is no restriction as long as it can let the organic acid or its salt (a) and sulfonic acid or its salt infiltrate into the hair. Examples are that which can be expressed by the general formula (c-1). As for such organic solvent (c), the examples are ethanol, iso propanol, 1- propanol, 1, 3 - butane diol, hexylene glycol, etc and these can be used in single or in combination of two or more. In the case of using in combination of two or more, the combination of ethanol and propanol is preferable.

[0030] As for the amount of blending of the organic solvent (c) in the hair modifying agent composition, 5 ~ 50 wt % is preferable and, in particular, 10 ~ 40 wt %, and further 20 ~ 30 wt % is preferred and, at this, the infiltration of the organic acid and its salt (a) and the sulfonic acid and its salt (b) into the hair is good and their effect can be expressed sufficiently.

[0031] In the hair modifying agent composition of this invention, in addition to the components said above, the known blending components of the hair cosmetic materials can be blended. Examples of such components are: the surfactant such as the anionic surfactant, e. g. alkyl bezen sulfonic acid salt, alkyl ether sulfuric acid salt, olefin sulfonic acid salt, α - sulfo fatty acid ester, amino acid- based surfactant, phosphoric acid ester- based

surfactant, sulfo succinic acid ester- based surfactant; the amphoteric surfactant, e. g. the betaine type surfactant, alkyl amine oxide, imidazoline type surfactant, etc.; the non-ionic surfactant. e. g. poly oxy ethylene alkyl ether, poly oxy ethylene alkyl phenyl ether, alkanol amide and its alkylene oxide addition compound, the ester of poly hydric alcohol and fatty acid, the sorbitan fatty acid ester, alkyl saccharide- based surfactant; the cationic surfactant, e. g. mono or di straight chain long chain alkyl quaternary ammonium salt, mono or di branched type straight chain long chain alkyl quaternary ammonium salt, etc. These can be used in single or in combination of two or more. Among these, when the composition of this invention is a shampoo, considering the irritability to the skin or hair, it is preferred to use it in combination with the amino acid- based surfactant, phosphoric acid- based surfactant, sulfo succinic acid ester- based surfactant, imidazoline type surfactant, alkyl saccharide – based surfactant.

[0032] As to the amount of blending of these surfactants in the hair modifying agent composition, 0.01 ~ 40.0 wt % is preferred and, in particular, 0.5 ~ 20.0 wt % is preferred.

[0033] Also, for the improvement of the feeling of hair or skin, the cationic polymer can be blended. As for this cationic polymer, the examples are cationic cellulose derivative, cationic starch, cationized gua-gum derivative, di allyl quaternary ammonium salt/ acryl amide non- mixture, quaternarized poly vinyl pyrrolidone derivative, poly glycol/ poly amide condensate. These can be used in single or in combination of two or more. More specific examples of these cationic polymer are the cationized cellulose of molecular weight of about 100,000 ~ 3,000,000, the cationized starch of degree of cationization of about 0.01 ~ 1, the cationized gua-gum of degree of cationization of about 0.01 ~ 1 (Jaguar made by Mayhew Co., etc), di allyl quaternary ammonium salt/ acryl amide copolymer of molecular weight 30,000 ~ 2,000,000, quaternarized poly vinyl pyrrolidone derivative of the quaternarized poly vinyl pyrrolidone / di methyl amino ethyl methacrylate copolymer in which the cationic nitrogen content is 1.6 ~ 2.4 % in vinyl polymer and molecular weight is 10,000 ~ 2,000,000, poly glycol poly amine condensate having alkyl radical of carbon number 6 ~ 20, adipic acid/ di methyl amino hydroxy propyl di ethylene tri amine copolymer (Caltene made by Sandoz Co.), and, in addition, the cationic polymers listed in Kokai JP Sho 53 (1978)- 139734, page 14, left upper column, line 18 ~ page 33, left lower column, line 2, and Kokai JP Sho 60 (1985) ~ 36407, page 8, right upper column, line 17 ~ page 10, right upper column, line 6.

[0034] The amount of blending of the cationic polymer in the hair modifying agent composition is preferably 0.05 ~ 20.0 wt % and, in particular, 0.1 ~ 10.0 wt % is preferable.

[0035] Also, in order to improve the feel of the hair and skin, the silicone derivative can be blended. As for this silicone derivative, the examples are the silicone derivatives such as di methyl poly siloxane, methyl phenyl poly siloxane, amino modified silicone, alcohol modified silicone, aliphatic alcohol modified silicone, poly ether modified silicone, epoxy modified silicone, fluorine modified silicone, cyclic silicone, alkyl modified silicone and these can be used in single or in combination of 2 or more. Also, these silicone derivatives can be used as the latex composition which is emulsion

polymerize by the method described in JP Sho 56 (1981) – 38609 (page 1, right lower column, line 10 ~ page 2, left upper column, line 11). Among these silicone derivatives, also, the dimethyl poly siloxane of degree of polymerization of over 500, poly ether modified silicone, amino modified silicone, cyclic silicone give good feel to the hair and so these are preferred.

[0036] The amount of blending of the silicone derivative in the hair modifying agent is preferably 0.01 ~ 10.0 wt % and particularly preferably 0.05 ~ 10.0 wt %.

[0037] To the hair modifying agent composition of this invention, other components that are normally blended to the hair cosmetics materials can be blended within the scope of not failing the object of this invention. The examples are: the feeling- of- touch improving agent such as a high fatty acid salt of longer chains than lauric acid, alkyl amine oxide, fatty acid alkanol amide, squalane, lanolin, α - mono iso stearyl glyceryl ether, cholesteryl sulfate; moisture retention agent such as urea, etc; viscosity control agent such as methyl cellulose, carboxy vinyl polymer, hydroxyl ethyl cellulose, poly oxy ethylene glycol di stearate, etc; pearlizing agent; perfume; pigment; UV ray absorbent; anti oxidant; sterizing agent such as triclosan, tri chloro carban (phonetic translation); anti inflammatory agent such as potassium glycyrrhizinate, tocopherol acetate, etc.; anti dandruff agent such as zinc pyrithion, octo pyrox, etc.; the preservative such as methyl parabene, butyl parabene, etc.; amino poly carboxylic acid derivative of ethylene di amine tetra acetate, etc. as the chelate agent.

[0038] As to the dosage form of the hair modifying agent composition of this invention, there is no particular restriction and it can be in the desired dosage form such as the aqueous solution, ethanol solution, emulsion, suspension, gel, liquid crystal, aerosol, etc. and it can be used as the shampoo, rinse, hair treatment, conditioner, blow agent, foam agent, lotion, hair cream, etc.

[0039] The hair modifying agent composition of this invention exhibits acidity and, by using an acid or alkali (pH control agent), the pH is controlled preferably to 2 ~ 7, particularly preferably to 2.5 ~ 6. When the hair modifying agent composition of this invention is in the neutral or alkaline zone, the modifying effect on the naturally curly hair, the resistance to high temperature and the effect of maintaining the modification drop.

[0040]

[Effectiveness of the Invention] The hair modifying agent composition of this invention has excellent effect of correcting the naturally curly hair and, at this time, it does not damage the hair. The naturally curly hair, which is corrected once, does not lose the corrected state even when it is left in the atmosphere of high temperature and when the hair is washed and the hair modifying agent composition of this invention also has excellent resistance to high temperature and excellent effect of maintaining the result of correction.

[0041]

[Examples of Application] In the following, the invention is explained in further detail by the examples of application but this invention is not limited to these examples.

[0042] Examples of Application 1 ~ 11 and Comparative Examples 1 ~ 5

The hair modifying agent compositions having the compositions shown in Table 1 were made by the common method and, for these, the following performance evaluation tests were conducted. The results are also shown in Table 1.

[0043] (Degree of correction of the naturally curly hair) 20 pieces (15 cm) of the naturally curly hair of Japanese women who have never had cold perma up to the present were bundled and, to this hair, each composition was applied and this was warmed at 40 deg C for 1 hour. After this, it was rinsed with running water and, after drying, the degree of correction of the naturally curly hair was evaluated by the following standard.

©: Very good

O: Good

Δ: Can not be said to be one or the other

x: Inferior

[0044] (Resistance to high temperature) The bundle of hair to which the same treatment as in the case of evaluating the degree of correction of the naturally curly hair was transferred to a case in which the relative humidity was adjusted to 90 % and it was kept there for 1 hour. Next, it was taken out from the case and the degree of correction of the naturally curly hair was measured. The resistance to high temperature (the level of change in the case of comparing with the condition of hair before it was placed in the case) was evaluated by the following standard.

©: Very good

O: Good

Δ: Can not be said to be one or the other

x: Inferior

[0045] (Resistance to washing) For the bundle of hair to which the same treatment as in the case of evaluating the degree of correction of the naturally curly hair, washing was done using the commercially sold shampoo and next, this was dried naturally. For this case, the degree of correction was measured and (the level of change in the case of comparing with the condition of hair before the shampooing) was evaluated by the following standard.

©: Very good

O: Good

Δ: Can not be said to be one or the other

x: Inferior

[0046] [Table 1]

Column headings; CE. Comparative Example; EA. Example of application; P. Product

Row headings: 1. Composition, performance; 2. Group (a) Benzoic acid; 3. Group (b) Benzene sulfonic acid; 4. (c) Ethanol; 5. Water; 6. Total; 7. pH (sodium hydroxide water solution); 8. Degree of correction of naturally curly hair; 9. Resistance to high temperature; 10. Resistance to washing; * Balance

1	組成、性能	EA										CE				
		実 施 例										比 較 例				
2	(a) 群 安息香酸	0.1	0.1	1.0	1.0	1.0	5.0	5.0	10	10	5.0	5.0	—	5.0	5.0	5.0
3	(b) 群 ベンゼンスルホン酸	0.1	10	0.1	5.0	10	1.0	5.0	0.1	10	5.0	5.0	—	5.0	5.0	5.0
4	(c) エタノール	20	20	20	20	20	20	20	20	20	40	20	20	—	0.5	20
5	水	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
6	計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
7	酢酸ナトリウム水溶液	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	7.0	3.5	3.5	3.5	7.5
8	くせの矯正度	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×	×	×	△
9	耐 高 温 性	○	○	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	×	×	×	△
10	耐 洗 浄 性	○	○	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	×	×	×	△

[0047] As shown in Table 1, the naturally curly hair is corrected and this condition was maintained even when it was kept in the high temperature atmosphere and when it was washed. In contrast to this, in Comparative Examples 1 ~ 3 where any one of benzene sulfonic acid or organic solvent was not contained, the naturally curly hair was almost not corrected and, even when some site was corrected, it returned to the condition before the correction when left in the high temperature atmosphere and when washed. Also, even if the benzoic acid and benzene sulfonic acid were contained, if the content of the organic solvent was lower than the lower limit value of the preferred value of this invention as in Comparative Example 4 and, when the pH was not in the acidic range as in Comparative Example 5, the result was inferior compared to Examples of Application 1 ~ 11 although it was better when compared with Comparative Examples 1 ~ 2.

[0048] Examples of Application 12 ~ 67 and Comparative Examples 6 ~ 26
To the combination of organic acid and sulfonic acid shown in Table 2, ethanol was blended to obtain the hair modifying agent composition of this invention. The amount of blending of organic acid and sulfonic acid was 5.0 wt % in all cases and the amount of blending of ethanol was 20 wt % and the balance was water. pH was adjusted to 3.0 with the sodium hydroxide water solution. For each of these hair modifying agent compositions, the same tests of Example of Application 1 were conducted and the overall evaluation was conducted by the following standard of evaluation. The results are shown in Table 2. Also, as the organic acid, acetic acid, glucolic acid or 2- hydroxy butyric acid were used in Comparative Examples 6 ~ 26. For these cases, the results of evaluation are also shown in Table 2.

◎: Very good

○: Good

△: Can not be said to be one or the other

x: Inferior

[0049] [Table 2]

Column headings: (1).Component (a) Carboxylic acid; (2).Component (b) Sulfonic acid;
 (3). 1- hexane sulfoic acid; (4).1-heptane sulfonic acid; (5). Ise thionic acid; (6).
 6- hydroxyl hexane sulfonic acid; (7).p- toluene sulfonic acid; (8). 1- naphthalene
 sulfonic acid; (9). 2, 7- naphthalene di sulfonic acid

Row headings: A. Hexanoic acid; B. Heptanoic acid; C. 2- hydroxyl hexanoic acid; D.
 Benzoic acid; E. Salicylic acid; F. Naphthalene carboxylic acid; G. Naphthalene
 di carboxylic acid; H. Pyrolidone carboxylic acid; I. Acetic acid; J. Glucolic acid;
 K. 2- hydroxyl butyric acid; *Example of Application; **Comparative Examples

		1	2	3	4	5	6	7	8	9
		成分 (a) カルボン酸	成分 (b) スルホン酸	1-ヘキサンスルホン酸	1-ヘプタンスルホン酸	イセチオン酸	5-ヒドロキシヘキサンスルホン酸	p-トルエンスルホン酸	1-ナフタレンスルホン酸	2,7-ナフタレンジスルホン酸
A	12~18	ヘキサノ酸		○	○	○	○	◎	◎	◎
B	19~25	ヘプタン酸		○	○	○	○	◎	◎	◎
C	26~32	2-ヒドロキシヘキサノ酸		○	○	○	○	◎	◎	◎
D	33~39	安息香酸		◎	◎	○	○	◎	◎	◎
E	40~46	サルチル酸		◎	◎	○	○	◎	◎	◎
F	47~53	ナフタレンカルボン酸		○	○	○	○	◎	◎	◎
G	54~60	ナフタレンジカルボン酸		○	○	○	○	◎	◎	◎
H	61~67	ピロリドンカルボン酸		○	○	○	○	◎	◎	◎
I	68~72	酢酸		×	×	×	×	×	×	×
J	73~79	グリコール酸		×	×	×	×	×	×	×
K	80~86	2-ヒドロキシ酪酸		×	×	×	△	△	△	△

[0050] In the Examples of Application 12 ~ 67, the naturally curly hair was corrected and this was maintained intact even when left in the high temperature atmosphere and, also, when washed.

[0051] Example of Application 68 (Shampoo composition)

The shampoo composition of the following compositions was made by the common method.

[Table 3]

(Composition)	(Wt %)
Sodium poly oxy ethylene (EO = 2.5) lauryl ether sulfate	15.0
Coconut oil fatty acid die ethanol amide	3.0
Pyrolidone carboxylic acid	6.0
1- naphthalene sulfonic acid	3.5
Ethanol	20.0

Cationic cellulose (molecular weight about 200,000)	0.5
Amino modified silicone (SM 8702C; made by Toray Silicone Co.)	0.5
Perfume	0.2
Pigment	Minute amount
Sodium hydroxide (pH control agent)	Suitable amount
Purified water	Balance
Total	100.0

With repeated use of this shampoo, the effect of correction of the naturally curly hair was excellent.

[0052] Example of Application 69 (Hair treatment composition)

The hair treatment composition of the following composition was made by the common method.

(Composition)	(Wt %)
Di (2- hexa decyl) di methyl ammonium chloride)	2.0
Cetyl tri methyl ammonium chloride	2.5
Lauryl tri methyl ammonium chloride	2.0
(Chloro) myristoyl amino ethyl -N- hydroxy ethyl) amino -2- hydroxy propyl tri methyl ammonium I	1.0
Pyrolidone carboxylic acid	2.0
2, 7 - di naphthalene sulfonic acid	2.5
Ethanol	15.0
Stearic acid	5.0
Poly oxy ethylene (EO=5) oleyl ether	0.4
Di methyl poly siloxane (degree of polymerization 1000)	0.5
Penta erythritol glyceryl - iso stearyl glycidyl ether's 1 mol addition compound	0.1
Benzyl oxy ethanol	0.3
Di ethylene glycol mono ethyl ether	5.0
Hydroxy ethyl cellulose (1 % water solution; viscosity 8000 cp)	0.3
Methyl parabene	0.2
Perfume	0.2
Sodium hydroxide (pH control agent)	Suitable amount
Purified water	Balance
Total	100.0

This hair treatment composition has excellent effect of correcting the naturally curly hair. Also, it can give smoothness and flexibility to the hair and, also, it has little oily feel and so the hair of delicate feel could be made.

[0053] Example of Application 70

In place of the ethanol in Example of Application 9, equal amount of iso propnaol, 1-propanol, 1, 3 – butane di ol or hexylene glycol was used. Other than this, the same procedure as in Example of Application 9 was used to obtain the hair treatment composition. This hair treatment composition has excellent effect of correcting the natuarally curly hair; also, it could give the smoothness and flexibility to the hair and also, has little oily feel and produced hair of delicate feel.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-92043

(43) 公開日 平成8年(1996)4月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K	7/09			
	7/06			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平6-235037	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22) 出願日	平成6年(1994)9月29日	(72) 発明者	宮内 勇貴 栃木県芳賀郡市貝町大字市塙4594 花王城 見寮D301
		(72) 発明者	内藤 幸雄 茨城県つくば市花室1463-1
		(74) 代理人	弁理士 有賀 三幸 (外3名)

(54) 【発明の名称】 毛髪変形剤組成物

(57) 【要約】

【構成】 カブロン酸、ヘキサン酸、ピロリドンカルボン酸、安息香酸等から選ばれる有機酸の1種以上、1-ペンタンスルホン酸、1-ヘキサンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、o-トルエンスルホン酸、1又は2-ナフタレンスルホン酸、2,7-ナフタレンジスルホン酸等から選ばれるスルホン酸の1種以上及び有機溶剤を含有し、酸性を呈する毛髪変形剤組成物。

【効果】 くせ毛を損傷させることなく矯正することができ、その持続効果も優れている。

【特許請求の範囲】

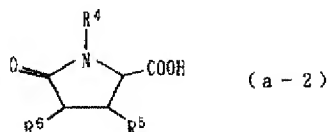
【請求項1】 (a) 下記的一般式(a-1)～(a-4)で表される有機酸及びその塩から選ばれる1種以上、(b) 下記的一般式(b-1)～(b-3)で表されるスルホン酸及びその塩から選ばれる1種以上並びに(c) 有機溶剤を含有し、酸性を呈することを特徴とする毛髪変形剤組成物。

【化1】



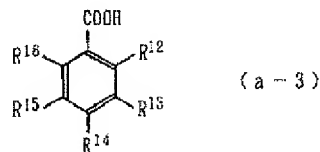
【式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アシルオキシ基、カルボキシ基若しくはアミノ基が置換していてもよい炭素数4～10の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアリール基を示す】

【化2】



【式中、 R^4 は、(1) 水素原子、(2) カルボキシ基、(3) $-\text{CONR}^7\text{R}^8$ (ここで R^7 及び R^8 は、それぞれ独立して、水素原子又はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を示す) あるいは(4) 鎖中の任意の位置に、ヒドロキシル基、カルボニル基、アミノ基又はアルコキシ基が置換していてもよい炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示す； R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、(1) 水素原子、(2) カルボキシ基、(3) $-\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ (ここで R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立して、水素原子又はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を示す)、(4) 鎖中の任意の位置に、ヒドロキシル基、カルボニル基、アミノ基又はアルコキシ基が置換していてもよい炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、あるいは(5) $-\text{OR}^{11}$ (ここで R^{11} は、水素原子又はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示す) を示す】

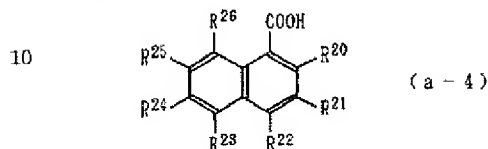
【化3】



【式中、 $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{16}$ は、それぞれ独立に、(1) 水素原子、(2) $-\text{CONR}^{17}\text{R}^{18}$ (ここで R^{17} 及び R^{18} は、それぞれ独立に、水素原子又はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を示す)、(3) $-\text{CONR}^{19}\text{R}^{20}$ (ここで R^{19} 及び R^{20} は、それぞれ独立に、水素原子又はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を示す)、(4) 鎖中の任意の位置に、ヒドロキシル基、カルボニル基、アミノ基又はアルコキシ基が置換していてもよい炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、あるいは(5) $-\text{OR}^{21}$ (ここで R^{21} は、水素原子又はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示す) を示す】

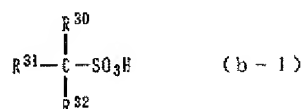
ていてもよい炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を示す)、(3) 鎖中の任意の位置に、ヒドロキシル基、カルボニル基、アミノ基又はアルコキシ基が置換していてもよい炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、あるいは(4) $-\text{OR}^{19}$ (ここで R^{19} は、ヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示す) を示す】

【化4】



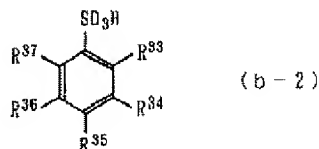
【式中、 $\text{R}^{20} \sim \text{R}^{26}$ は、それぞれ独立に、(1) 水素原子、(2) カルボキシ基、(3) $-\text{CONR}^{27}\text{R}^{28}$ (ここで R^{27} 及び R^{28} は、それぞれ独立して、水素原子又はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を示す)、(4) 鎖中の任意の位置に、ヒドロキシル基、カルボニル基、アミノ基又はアルコキシ基が置換していてもよい炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、あるいは(5) $-\text{OR}^{29}$ (ここで R^{29} は、水素原子又はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を示す) を示す】

【化5】



【式中、 R^{30} 、 R^{31} 及び R^{32} は、それぞれ独立に、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アシルオキシ基、カルボキシ基又はアミノ基が置換していてもよい炭素数1～10の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基又はアリール基を示す】

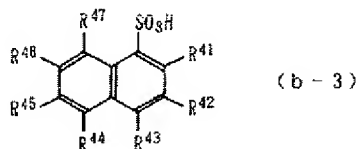
【化6】



【式中、 $\text{R}^{33} \sim \text{R}^{37}$ は、それぞれ独立に、(1) 水素原子、(2) $-\text{SO}_3\text{H}$ 、(3) $-\text{CONR}^{38}\text{R}^{39}$ (ここで R^{38} 及び R^{39} は、それぞれ独立して、水素原子又はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を示す)、(4) 鎖中の任意の位置に、ヒドロキシル基、アミノ基又はアルコキシ基が置換していてもよい炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、あるいは(5) $-\text{OR}^{40}$ (ここで R^{40} は、水素原子又はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を示す) を示す】

す)を示す]

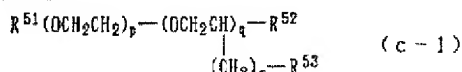
【化7】



【式中、 $R^{41} \sim R^{47}$ は、それぞれ独立に、(1)水素原子、(2)- SO_3H 、(3)カルボキシル基、(4)- $CONR^{48}R^{49}$ (ここで R^{48} 及び R^{49} は、それぞれ独立して、水素原子又はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数1~6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を示す)、(5)鎖中の任意の位置に、ヒドロキシル基、カルボニル基、アミノ基又はアルコキシル基が置換していてもよい炭素数1~6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、あるいは(6)- OR^{50} (ここで R^{50} は、水素原子又はヒドロキシル基が置換されていてもよい炭素数1~6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を示す)を示す]

【請求項2】有機溶剤(c)が、次の一般式(c-1)：

【化8】



(式中、 R^{51} は、水素原子、メチル基又はメトキシ基を示し、 R^{52} 及び R^{53} は、水素原子又はヒドロキシル基を示し、p、q及びrは、0~5の整数を示す。ただし、 $p=q=r=0$ で、かつ $R^{52}=R^{53}$ の場合と、 $p=q=r=0$ で、 R^{51} が水素原子及び R^{52} がヒドロキシル基の場合を除く)で表されるもので、その含有量が毛髪変形剤組成物中において5~50重量%である請求項1記載の毛髪変形剤組成物。

【請求項3】pHが2~7未満である請求項1又は2記載の毛髪変形剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐高湿性が優れており、くせ毛を損傷させることなく矯正でき、その持続効果が優れており、シャンプー、ヘアトリートメント等として有用な毛髪変形剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】くせ毛を矯正して直毛化する方法としてパーマメントウェーブ(以下、「パーマ」という)が広く行われている。パーマは、チオグリコール酸やシステイン等の還元剤を含有する組成物を毛髪に塗布することにより、アルカリ性の条件下、毛髪性ケラチン蛋白質のS-S結合を切断し、次いで臭素酸ナトリウム等の酸化剤を塗布することにより再結合させることで、髪に半永久的な変形を施すものである。

【0003】一方、くせ毛を一時的に直毛化する方法としては、市販のくせ毛用ヘアケア剤を使用する方法や、美容師によるブロー法等がある。くせ毛用ヘアケア剤は軽度の還元剤、酸化剤等を利用する方法であり、ブロー法は一時的に毛髪内の水素原子結合を切断したのち、ブローにより強制的に他の水素原子結合を形成させる方法である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、パーマにおける毛髪セット機構は、毛髪内ケラチン蛋白質のS-S結合を開裂・再結合させるものであるため、この処理により毛髪のケラチン蛋白質が脆弱化されてしまう。このように脆弱化した毛髪は、ブラッシング等の物理的外力により、損傷しやすくなる。一方、くせ毛用ヘアケア剤は、軽度の還元剤、酸化剤を使用するため、十分な矯正効果が得られない。また、ブロー法は家庭内で簡便に行うことができず、しかも高湿度下ではセットが崩れやすい。

【0005】そこで本発明は、上記問題点を解決し、耐高湿性が優れ、くせ毛を損傷させることなく変形でき、しかもその変形を長期間にわたって保持できる毛髪変形剤組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究の結果、特定構造の有機酸及びスルホン酸を組み合わせ、併用する有機溶剤により両成分を毛髪に浸透させることにより、くせ毛の変形作用(セット力)が優れており、その場合における毛髪の損傷がないことを見出し、更に湿度や繰り返しの洗浄によっても変形効果が失われることがないことも見出し、本発明を完成した。

【0007】すなわち、本発明は、(a)下記の一般式(a-1)~(a-4)で表される有機酸及びその塩から選ばれる1種以上、(b)下記の一般式(b-1)~(b-3)で表されるスルホン酸及びその塩から選ばれる1種以上並びに(c)有機溶剤を含有し、酸性を呈することを特徴とする毛髪変形剤組成物を提供するものである。

【0008】

【化9】

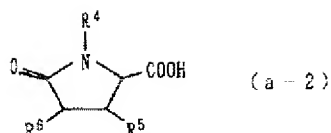


【0009】【式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、ヒドロキシル基、アルコキシル基、アシルオキシ基、カルボキシル基若しくはアミノ基が置換していてもよい炭素数4~10の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアリール基を示す]

【0010】

【化10】

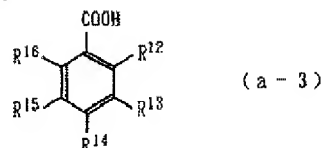
5



【0011】[式中、R⁴は、(1)水素原子、(2)カルボキシル基、(3)-CONR⁷R⁸(ここでR⁷及びR⁸は、それぞれ独立して、水素原子又はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数1~6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を示す)あるいは(4)鎖中の任意の位置に、ヒドロキシル基、カルボニル基、アミノ基又はアルコキシル基が置換していてもよい炭素数1~6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示し; R⁵及びR⁶は、それぞれ独立に、(1)水素原子、(2)カルボキシル基、(3)-CONR⁹R¹⁰(ここでR⁹及びR¹⁰は、それぞれ独立して、水素原子又はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数1~6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を示す)、(4)鎖中の任意の位置に、ヒドロキシル基、カルボニル基、アミノ基又はアルコキシル基が置換していてもよい炭素数1~6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、あるいは(5)-OR¹¹(ここでR¹¹は、水素原子又はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数1~6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示す)を示す]

【0012】

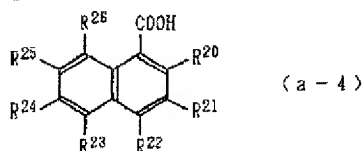
【化11】



【0013】[式中、R¹²~R¹⁶は、それぞれ独立に、(1)水素原子、(2)-CONR¹⁷R¹⁸(ここでR¹⁷及びR¹⁸は、それぞれ独立に、水素原子又はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数1~6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を示す)、(3)鎖中の任意の位置に、ヒドロキシル基、カルボニル基、アミノ基又はアルコキシル基が置換していてもよい炭素数1~6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、あるいは(4)-OR¹⁹(ここでR¹⁹は、ヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数1~6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示す)を示す]

【0014】

【化12】



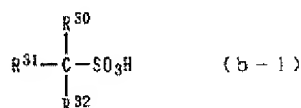
【0015】[式中、R¹⁹~R²⁶は、それぞれ独立に、(1)水素原子、(2)カルボキシル基、(3)-CO

6

NR²⁷R²⁸(ここでR²⁷及びR²⁸は、それぞれ独立して、水素原子又はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数1~6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を示す)、(4)鎖中の任意の位置に、ヒドロキシル基、カルボニル基、アミノ基又はアルコキシル基が置換していてもよい炭素数1~6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、あるいは(5)-OR²⁹(ここでR²⁹は、水素原子又はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数1~6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を示す)を示す]

【0016】

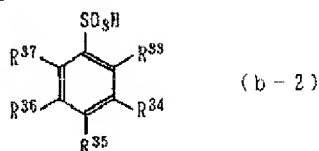
【化13】



【0017】[式中、R³⁰、R³¹及びR³²は、それぞれ独立に、ヒドロキシル基、アルコキシル基、アシルオキシ基、カルボキシル基又はアミノ基が置換していてもよい炭素数1~10の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基又はアリール基を示す]

【0018】

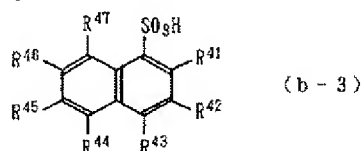
【化14】



【0019】[式中、R³³~R³⁷は、それぞれ独立に、(1)水素原子、(2)-SO₃H、(3)-CONR³⁸R³⁹(ここでR³⁸及びR³⁹は、それぞれ独立して、水素原子又はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数1~6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を示す)、(4)鎖中の任意の位置に、ヒドロキシル基、アミノ基又はアルコキシル基が置換していてもよい炭素数1~6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、あるいは(5)-OR⁴⁰(ここでR⁴⁰は、水素原子又はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数1~6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を示す)を示す]

【0020】

【化15】



【0021】[式中、R³⁸~R⁴⁷は、それぞれ独立に、(1)水素原子、(2)-SO₃H、(3)カルボキシル基、(4)-CONR⁴⁸R⁴⁹(ここでR⁴⁸及びR⁴⁹は、それぞれ独立して、水素原子又はヒドロキシル基

中において、0.1重量%以上が好ましく、特に1重量%以上、更に1.0~2.0重量%配合すると、耐高湿性が向上し、くせ毛に損傷を与えずに、持続効果の高い毛髪の変形ができるので好ましい。また、有機酸又はその塩(a)とスルホン酸又はその塩(b)の配合比は特に制限されるものではないが、重量比で10:1~1:10が好ましい。

【0029】本発明で用いる有機溶剤(c)は、毛髪に有機酸又はその塩(a)及びスルホン酸又はその塩(b)を浸透させることができるものであれば特に制限されず、例えば、一般式(c-1)で表されるものを挙げることができる。このような有機溶剤(c)としては、エタノール、イソプロパノール、1-プロパノール、1,3-ブタンジオール、ヘキシレングリコール等を挙げることができ、これらは1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。2種以上を組み合わせ用いる場合には、エタノール及び1-プロパノールの組み合わせが好ましい。

【0030】有機溶剤(c)の配合量は、毛髪変形剤組成物中において、5~50重量%が好ましく、特に10~40重量%、更に20~30重量%が、有機酸又はその塩(a)及びスルホン酸又はその塩(b)の毛髪への浸透がよく、それらの効果を十分に発現できるので好ましい。

【0031】本発明の毛髪変形剤組成物には、上記成分に加えて、公知の毛髪化粧料の配合成分を配合することができる。このような成分としては界面活性剤、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、オレフィンスルホン酸塩、 α -スルホ脂肪酸エステル、アミノ酸系界面活性剤、リン酸エステル系界面活性剤、スホルコハク酸エステル系界面活性剤等のアニオン性界面活性剤；スルホン酸型界面活性剤、ベタイン型界面活性剤、アルキルアミノオキシド、イミダゾリン型界面活性剤等の両性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、アルカノールアミド及びそのアルキレンオキシド付加物、多価アルコールと脂肪酸とのエステル類、ソルビタン脂肪酸エステル類、アルキルサッカライド系界面活性剤等の非イオン性界面活性剤；モノ又はジ直鎖長鎖アルキル第4級アンモニウム塩、モノ又はジ分岐型直鎖長鎖アルキル第4級アンモニウム塩等のカチオン性界面活性剤を挙げることができ、これらは1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。これらのなかでも、本発明の組成物がシャンプーである場合には、皮膚や毛髪に対する刺激性を考慮して、アミノ酸系界面活性剤、リン酸エステル系界面活性剤、スホルコハク酸エステル系界面活性剤、イミダゾリン型界面活性剤、アルキルサッカライド系界面活性剤を組み合わせ用いることが好ましい。

【0032】これらの界面活性剤の配合量は、毛髪変形

剤組成物中において、0.01~40.0重量%が好ましく、特に0.5~20.0重量%が好ましい。

【0033】また、毛髪や皮膚の感触を向上させるためにカチオン性ポリマーを配合することができる。このカチオン性ポリマーとしては、カチオン化セルロース誘導体、カチオン化澱粉、カチオン化グアーガム誘導体、ジアリル4級アンモニウム塩/アクリルアミド非混合物、4級化ポリビニルピロリドン誘導体、ポリグリコール/ポリアミン縮合物等を挙げることができ、これらは1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。これらのカチオン性ポリマーのより具体的な例としては、分子量約100,000~3,000,000のカチオン化セルロース、カチオン化度約0.01~1のカチオン化澱粉、カチオン化度約0.01~1のカチオン化グアーガム(メイホール社製:ジャグアー等)、分子量30,000~2,000,000のジアリル4級アンモニウム塩/アクリルアミド共重合体、分子量10,000~2,000,000でビニル重合体中のカチオン性窒素含有量が1.8~2.4%であるポリビニルピロリドン/ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体4級化物等の4級化ポリビニルピロリドン誘導体、炭素数6~20のアルキル基を有するポリグリコール-ポリアミン縮合物、アジピン酸/ジメチルアミノヒドロキシプロピルジエチレントリアミン共重合体(サンドス社製:カルタレン等)のほか、特開昭53-139734号公報第14頁上欄18行~33頁下欄2行及び特開昭60-36407号公報第8頁上欄17~10頁右上欄6行に記載のカチオン性ポリマーを挙げることができる。

【0034】カチオン性ポリマーの配合量は、毛髪変形剤組成物中において、0.05~20.0重量%が好ましく、特に0.1~10.0重量%が好ましい。

【0035】更に、毛髪や皮膚の感触を向上させるためにシリコーン誘導体を配合することができる。このシリコーン誘導体としては、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、アミノ変性シリコーン、アルコール変性シリコーン、脂肪酸アルコール変性シリコーン、ポリエーテル変性シリコーン、エポキシ変性シリコーン、フッ素変性シリコーン、環状シリコーン、アルキル変性シリコーン等のシリコーン誘導体を挙げることができ、これらは1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。また、これらのシリコーン誘導体は、特公昭56-38609号公報(第1頁右下欄10行~2頁上欄11行)に記載の方法により乳化重合されたラテックス組成物として用いることもできる。これらのシリコーン誘導体の中でも、重合度500以上のジメチルポリシロキサン、ポリエーテル変性シリコーン、アミノ変性シリコーン、環状シリコーンが毛髪に対してよい感触を付与できるため好ましい。

【0036】シリコーン誘導体の配合量は、毛髪変形剤

組成物中において、0.01～20.0重量%が好ましく、特に0.05～10.0重量%が好まし。

【0037】また、本発明の毛髪変形剤組成物には、毛髪化粧料に通常配合されるその他の成分、例えば、ラウリン酸よりも長鎖の高級脂肪酸塩、アルキルアミノキシド、脂肪酸アルカノールアミド、スクワラン、ラノリン、 α -モノイソステアリルグリセリルエーテル、コレステリルサルフェート等の感触向上剤；尿素等の保湿剤；メチルセルロース、カルボキシビニルポリマー、ヒドロキシエチルセルロース、ポリオキシエチレングリコールジステアレート等の粘度調整剤；パール化剤；香料；色素；紫外線吸収剤；酸化防止剤；トリクロサン、トリクロロカルバン等の殺菌剤；グリチルリチン酸カリウム、酢酸トコフェロール等の抗炎症剤；ジnkピリチオン、オクトピロックス等の抗フケ剤；メチルバラベン、ブチルバラベン等の防腐剤；キレート剤としてのエチレンジアミン四酢酸等のアミノポリカルボン酸誘導体等を、本発明の目的を損なわない範囲内で配合することができる。

【0038】本発明の毛髪変形剤組成物の剤型は特に制限されるものではなく、水溶液、エタノール溶液、エマルジョン、サスペンション、ゲル、液晶、エアゾール等の所望の剤型にすることができ、シャンプー、リンス、ヘアトリートメント、コンディショナー、ブロー剤、フォーム剤、ローション、ヘアクリーム等として適用することができる。

【0039】本発明の毛髪変形剤組成物は酸性を呈するものであり、酸又はアルカリ（pH調整剤）により、好ましくはpHを2～7未満、特にpHを2.5～6に調整することが好ましい。本発明の毛髪変形剤組成物が中性又はアルカリ性領域にある場合には、くせ毛の変形効果、耐高湿性及び変形の持続効果が低下する。

【0040】

【発明の効果】本発明の毛髪変形剤組成物は、くせ毛の矯正効果が優れており、その際に毛髪を損傷することもない。また、一旦矯正されたくせ毛は、高湿度雰囲気中で放置した場合及び洗髪をした場合にもその矯正状態が何ら損なわれることがなく、本発明の毛髪変形剤組成物は優れた耐高湿性及び持続効果も有している。

【0041】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

【0042】実施例1～11及び比較例1～5

表1に示す組成の毛髪変形剤組成物を常法にしたがって製造し、それらについて下記の性能評価試験をした。結果をあわせて表1に示す。

【0043】（くせ毛の矯正度）今までにコールドパーマをしたことのない日本人女性のくせ毛20本（15cm）を束ね、この毛髪に各組成物を塗布し、40℃で1

時間加熱した。その後、流水ですすぎ、乾燥後のくせの矯正度を下記の基準で評価した。

◎：非常に優れている。

○：優れている。

△：どちらともいえない。

×：劣っている。

【0044】（耐高湿性）くせの矯正度と同様の処理をした毛髪束を、相対湿度90%に調湿したケースに移し、1時間放置した。その後、ケースから取り出し、くせの矯正度を測定し、耐高湿性（ケースに入れる前の毛髪状態と比べた場合の変化の程度）を下記の基準で評価した。

◎：非常に優れている。

○：優れている。

△：どちらともいえない。

×：劣っている。

【0045】（耐洗浄性）くせの矯正度と同様の処理をした毛髪束について、市販のシャンプーで洗浄した後、自然乾燥した場合のくせの矯正度を測定し、耐洗浄性（シャンプー前の毛髪状態と比べた場合の変化の程度）を評価した。

◎：非常に優れている。

○：優れている。

△：どちらともいえない。

×：劣っている。

【0046】

【表1】

製品 組成、性能	実施例											比較例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	5
(a) 群 安息香酸	0.1	0.1	1.0	1.0	1.0	5.0	5.0	10	10	5.0	5.0	5.0	-	5.0	5.0	5.0
(b) 群 ベンゼンスルホン酸	0.1	10	0.1	5.0	10	1.0	5.0	0.1	10	5.0	5.0	-	5.0	5.0	5.0	5.0
(c) エタノール	20	20	20	20	20	20	20	20	20	40	20	20	20	-	0.5	20
水	バラン ス	バラン ス	バラン ス	バラン ス	バラン ス	バラン ス	バラン ス	バラン ス	バラン ス	バラン ス	バラン ス	バラン ス	バラン ス	バラン ス	バラン ス	バラン ス
計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
pH (40℃、0.1%トリウムメタノール)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	7.0	3.5	3.5	3.5	3.5	7.5
くせの矯正度	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×	×	×	△	△
耐 高 湿 性	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	×	×	×	△	△
耐 洗 淨 性	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	×	×	×	△	△

【0047】表1に示すように、実施例1～11は、くせ毛が矯正されており、それは高湿雰囲気中に放置した場合及び洗浄した場合でもそのまま保持されていた。これに対して、安息香酸、ベンゼンスルホン酸又は有機溶剤のいずれかを含まない比較例1～3は、くせ毛がほとんど矯正されず、僅かに矯正された箇所も高湿雰囲気中に放置した場合及び洗浄した場合には容易に矯正前の状態に戻った。また、安息香酸及びベンゼンスルホン酸は含有しているが、有機溶剤の含有量が本願発明の好ましい量の下限値よりも少ない比較例4及びpHが酸性領域ではない比較例5は、比較例1～3と比べると良かったものの、実施例1～11と比べると劣っていた。

【0048】実施例12～67及び比較例6～26表2に示す有機酸とスルホン酸の組み合わせにエタノールを配合し、本発明の毛髪変形剤組成物を得た。有機酸とスルホン酸の配合量はいずれも5、0重量%、エタノールの配合量は20重量%、残部は水であり、pHは水酸化ナトリウム水溶液により3.0に調整した。これらの各毛髪変形剤組成物について、実施例1と同様の試験を行い、下記の評価基準により総合評価した。結果を表2に示す。また、有機酸として酢酸、グルコール酸又は2-ヒドロキシ酪酸を用いた比較例6～26についての評価結果も表2に示す。

◎：非常に優れている。

○：優れている。

△：どちらともいえない。

×：劣っている。

【0049】

【表2】

15

16

		成分 (b) スルホン酸	1-ヘキサンスルホン酸	1-ヘプタンスルホン酸	イセチオン酸	6-ヒドロキシヘキサンスルホン酸	p-トルエンスルホン酸	1-ナフタレンスルホン酸	2,7-ナフタレンジスルホン酸
		成分 (a) カルボン酸							
実施例	12~18	ヘキサノ酸	○	○	○	○	◎	◎	◎
	19~25	ヘプタノ酸	○	○	○	○	◎	◎	◎
	26~32	2-ヒドロキシヘキサノ酸	○	○	○	○	◎	◎	◎
	33~39	安息香酸	◎	◎	○	○	◎	◎	◎
	40~46	サルチル酸	◎	◎	○	○	◎	◎	◎
	47~53	ナフタレンカルボン酸	○	○	○	○	◎	◎	◎
	54~60	ナフタレンジカルボン酸	○	○	○	○	◎	◎	◎
	61~67	ピロリドンカルボン酸	○	○	○	○	◎	◎	◎
比較例	6~12	酢酸	×	×	×	×	×	×	×
	13~19	グリコール酸	×	×	×	×	×	×	×
	20~26	2-ヒドロキシ酪酸	×	×	×	△	△	△	△

【0050】実施例12~67は、くせ毛が矯正されており、それは高湿雰囲気中に放置した場合及び洗浄した場合でもそのまま保持されていた。

＊【0051】実施例68（シャンプー組成物）
下記組成のシャンプー組成物を常法により製造した。
＊【表3】

(組成)	(重量%)
ポリオキシエチレン (EO=2.5)	15.0
ラウリルエーテルサルフェートナトリウム塩	
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	3.0
ピロリドンカルボン酸	6.0
1-ナフタレンスルホン酸	3.5
エタノール	20.0
カチオン性セルロース（分子量約200,000）	0.5
アミノ変性シリコーン	0.5
(SM 8702C：トーレシリコーン社製)	
香料	0.2
色素	微量
水酸化ナトリウム (pH調整剤)	適量
精製水	バランス
計	100.0

このシャンプーは、繰り返し使用によるくせ毛の矯正効果が優れていた。

＊下記組成のヘアトリートメント組成物を常法により製造した。

【0052】実施例69（ヘアトリートメント組成物）＊【表4】

(組成)	(重量%)
ジ（2-ヘキサデシル）ジメチルアンモニウムクロリド	2.0
セチルトリメチルアンモニウムクロリド	2.5
ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド	2.0

17	18
塩化（ミリストイルアミノエチル-N-ヒドロキシエチル）	
アミノ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム	1.0
ピロリドンカルボン酸	2.0
2,7-ジナフトレンスルホン酸	2.5
エタノール	15.0
ステアリン酸	5.0
ポリオキシエチレン（EO=5）オレイルエーテル	0.4
ジメチルポリシロキサン（重合度1000）	0.5
ペンタエリスリトールグリセリル・イソステアリルグリシジル	
エーテルの1モル付加体	0.1
ベンジルオキシエタノール	0.3
ジエチレングリコールモノエチルエーテル	5.0
ヒドロキシエチルセルロース（1%水溶液；粘度8000cp）	0.3
メチルパラベン	0.2
香料	0.2
水酸化ナトリウム（pH調整剤）	適量
精製水	バランス
計	100.0

このヘアトリートメント組成物は、くせ毛の矯正効果が優れており、また、毛髪に平滑性及び柔軟性を付与でき、更に油性感も少なく、しっとりとした感触の毛髪にすることができた。

【0053】実施例70

実施例9のエタノールの代わりに、イソプロパノール、1-プロパノール、1,3-ブタンジオール又はヘキシ

レングリコールを同量用いた場合は実施例9と同様にし、ヘアトリートメント組成物を得た。このヘアトリートメント組成物は、くせ毛の矯正効果が優れており、また、毛髪に平滑性及び柔軟性を付与でき、更に油性感も少なく、しっとりとした感触の毛髪にすることができた。